(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-269317

(43)公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. ^e	體別記号	庁内整理番号	ĖΙ			技術表示箇所
CO8L 71/02	LQE		C081 7	1/02	LQE	
27/18	LGE	·	2	7/18	LGE	
83/07	LRQ		8:	3/07	LRQ	
// C08F 290/06	MRS	·	C 0 8 F 29	0/06	MRS	
-	•	•	客查請求	永龍未	請求項の数 2	FD (全 9 頁)
(21) 出題番号	特膜平 7-92989		(71) 出題人	000002060		
				信起化等	产工業株式会社	
(22)出頭日	平成7年(1995)3月	P成7年(1995) 3月27日 東京都千代田区大手町二丁目	二丁目6番1号			
		•	(72)発明者	柳見 月	E AS	
(31)優先権主張番号	特膜平 7-39173		群馬県確水郡松井田町大字人見1番地10			
(32)優先日	平7 (1995) 2月3日			信越化等	产工業株式会社	シリコーン電子材料
(33)優先権主張国	日本 (JP)			技術研究	初内	
			(72)発明者	福田	_	
				_	•	大字人見1番地10
				-		シリコーン電子材料
				技術研究	•	7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 - 7 -
			(74)代理人		岩見谷 周志	

(54)【発明の名称】 硬化性フルオロボリエーテル系ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A)分子中に少くとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、(B)ポリテトラフルオロエチレン、(C)分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少くとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、及び(D)ヒドロシリル化反応触媒を含有する硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【効果】 本発明の組成物は、容易に任意の形状に成型 し得るペースト状であり、その硬化物は、耐熱性、耐薬 品性、耐溶剤性、離型性、潤滑性、撥水性、撥油性、耐 候性等の性質がバランス良く優れる。

【特許請求の範囲】

(A) 分子中に少くとも2個のアルケニ 【請求項1】 ル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構 造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、(B) ポリテトラフルオロエチレン、(C)分子中にケイ素原 子に結合した水素原子を少くとも2個有するオルガノハ* *イドロジェンポリシロキサン、及び(D)ヒドロシリル 化反応触媒を含有する硬化性フルオロポリエーテル系ゴ ム組成物。

前配直鎖状フルオロポリエーテル化合物 【請求項2】 が、下記一般式(1):

【化1】

$$CH_2=CH-(X)_{\overline{p}}CF(0CF_2CF)_{\overline{m}}-0-(CF_2)_{\overline{l}}-0-(CF_2CF_2O)_{\overline{n}}CF-(X)_{\overline{p}}CH=CH_2$$
 (1)

Y-NR-CO-(但し、Yは-CH2 -、又は 【化2】

であり、Rは水素原子又はメチル基、フェニル基、又は アリル基である)であり、pは独立にO又は1であり、 Lは2~6の整数であり、m及びnはそれぞれ0~20 載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性、撥油性、耐溶 剤性、耐薬品性、耐候性、離型性、潤滑性等に優れた硬 化物を得ることができる硬化性フルオロポリエーテル系 ゴム組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】工業的に製造されている含フッ素ポリマ ー材料は、フッ素が持つ優れた性質、例えば耐熱性、耐 30 薬品性、耐溶剤性、離型性、潤滑性、撥水性、撥油性、 耐候性等が反映され、樹脂、ゴム、コーティング剤、塗 料、各種膜材料等として広く用いられている。しかしな がら、これらの性質は含フッ素ポリマー材料の全ての形 態において発現するわけではなく、例えば、含フッ素樹 脂で最も代表的なポリテトラフルオロエチレンは、上記 特徴を全て備えているが、これら全ての性質を備えた含 フッ素ゴムは未だない。

【0003】また、フッ素ゴムで代表的なフッ化ビニリ デンーヘキサフルオロプロピレン (又はさらにテトラフ 40 ルオロエチレン)系ゴムでは、極性の強い溶剤や薬品に 対しては耐性が劣り、離型、潤滑性などの表面特性や、 ゴム材料に時として要求される耐低温性に乏しい。ま た、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビ ニルエーテル系のいわゆるパーフルオロゴムでも、やは り離型、潤滑性や加工性等が悪い。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱 性、耐薬品性、耐溶剤性、離型性、潤滑性、撥水性、撥 油性、耐候性等の性質がパランス良く優れたフッ素ゴム 50

〔式中、Xは独立に $-CH_2$ -、 $-CH_2$ O-、Xは- 10 を得ることができる硬化性フルオロポリエーテル系ゴム 組成物を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)分子中 に少くとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパ ーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポ リエーテル化合物 (B) ポリテトラフルオロエチレ ン、(C)分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少 くとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサ ン、及び(D)ヒドロシリル化反応触媒を含有する硬化 0の整数である〕で表される化合物である請求項1に記 20 性フルオロポリエーテル系ゴム組成物である。以下、本 発明を詳細に説明する。

> 【0006】(A)成分の直鎖状ポリエーテル化合物 本発明に用いる直鎖状フルオロポリエーテル化合物は、 主鎖中に2価のパーフルオロポリエーテル構造を有し、 このパーフルオロポリエーテル構造としては、例えば、 下配一般式(2):

$$- (Rf-O)_{q} - (2)$$

(式中、Rfは、炭素原子数1~6、好ましくは炭素原子 数1~3の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキレン 基であり、qは1~500、好ましくは2~400、よ り好ましくは10~200の整数である)で示されるも のが挙げられる。

【0007】前記-(Rf-O)ーで示される繰り返し単 位としては、例えば、一CF2 O-、一CF2 CF2 O -, -CF2 CF2 CF2 O-, -C (CF3) FCF 2 O-, -CF2 CF2 CF2 CF2 O-, -CF2 C F2 CF2 CF2 CF2 CF2 O-, -C (CF3) 2 〇一等が挙げられ、中でも好ましいのは、

 $[0008] - CF_2 O-, -CF_2 CF_2 O-, -C$ F₂ CF₂ CF₂ O-, -CF (CF₃) CF₂ O-, である。前記パーフルオロポリエーテル構造は、これら のー(Rf-O)ーで示される繰り返し単位の一種単独で 構成されていてもよいし、2種以上の組み合わせであっ てもよい。

【0009】前配(A)成分の直鎖状フルオロポリエー テル化合物が有するアルケニル基としては、例えば、ビ ニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、 プテニル基、ヘキセニル基等の、末端にCH2 = CH-構造を有するもの、特にビニル基、アリル基等が好まし い。このアルケニル基は、直鎖状フルオロポリエーテル

化合物の主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、2 価の連結基、例えば、-CH₂ -、-CH₂ O-、又は -Y-NR-CO-(但し、Yは-CH₂ -、又は 【0010】 【化3】

* (o, m又はp位)

【0011】であり、Rは水素原子又はメチル基、フェニル基、又はアリル基である)等を介して結合していてもよい。

【0012】本発明に用いる直鎖状フルオロポリエーテル化合物の代表例としては、例えば下記一般式(1): 【0013】 【化4】

$$CH_2=CH-\{X\}_0$$
 $CF_2(F)_{11}=O-(CF_2)_{12}=O-(CF_2O)_{12}$ CF_3 CF_3 CF_3 CF_3 CF_3 CF_3 CF_3

 (式中、Xは独立に-CH2 -、-CH2 O-、又は-Y-NR-CO-(但し、Yは-CH2 -、又は

 【0014】

 【化5】

(o, m又はp位) 【0015】であり、Rは水素原子又はメチル基、フェ ニル基、又はアリル基である)であり、pは独立に0又は1であり、Lは2~6の整数であり、m及びnはそれぞれ0~200、好ましくは5~100の整数である〕で表される分子量400~100,000、好ましくは1,000~50,000のフルオロボリエーテル化合物;等が挙げられる。一般式(1)で表わされるフルオロボリエーテル化合物の具体例としては、例えば下記20 式:

【0016】 【化6】

•

$$CH_2 = CH - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CH = CH_2$$

$$CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3$$

$$CH_2 = CH CH_2 O CH_2 - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CH_2 O CH_2 CH = CH_2$$

$$CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3$$

$$CH_2 = CH CH_2 NHCO - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONNCH_2 - CH = CH_2$$

$$CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3$$

$$CH_2 = CH CH_2 N - CO - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONCH_2 CH = CH_2$$

$$CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3$$

$$CH_2 = CH CH_2 - N - CO - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONCH_2 CH = CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CF_3 \qquad CH_3$$

$$CH_2 = CH - S \stackrel{?}{I} - O - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONH - O - S \stackrel{?}{I} CH = CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3$$

$$CH_2 = CH - S \stackrel{?}{I} - O - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONH - O - S \stackrel{?}{I} CH = CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3$$

$$CH_2 = CH - S \stackrel{?}{I} - O - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONH - O - S \stackrel{?}{I} CH = CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3$$

$$CH_2 = CH - S \stackrel{?}{I} - O - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONH - O - S \stackrel{?}{I} CH = CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3$$

$$CH_2 = CH - S \stackrel{?}{I} - CH - CO - CF (OCF_2 CF)_{\overline{a}} - O - CF_2 CF_2 - O - (CF CF_2 O)_{\overline{b}} - CF - CONH - O - S \stackrel{?}{I} - CH - CH_2$$

$$CH_3 \qquad CH_3 \qquad C$$

(但し、式中、m, nは上記式(1)と同じ)で表され る直鎖状フルオロポリエーテル化合物等が挙げられる。 【0017】また、あらかじめ直鎖状フルオロポリエー テル化合物を目的に応じ所望の分子量に関整するため、 上述の直鎖状フルオロポリエーテル化合物を、分子内に SiH基2個含有する有機ケイ素化合物とヒドロシリル 化によって反応させ鎖長延長した生成物を(A) 成分とす ることも可能である。そのようなSiH基を分子内に2 個含有する有機ケイ素化合物としては、下記式:

[0018] 【化7】

(式中、 R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、3 , 3, 3-トリフロロプロビル基であり、aは1又は2で ある)で示されるもの、下記式:

[0019] [化8]

(式中、 R^2 はメチル基又は3, 3, 3ートリフロロブ 40 ロビル基であり、bは0~6の整数である)で示される もの等の直鎖状又は環状のオルガノハイドロジェンポリ シロキサンなどが例示され、好ましくは下記式:

[0020]

【化9】

50 で示されるものある。これらの化合物と例えば式(1)

のような化合物を、所望の類長延長度に応じて反応させ * られる。 たものも(A)成分として用いることができ、例えば、 【0021】 下記式で示される反応により得られた反応生成物が挙げ* 【化10】

$$\begin{array}{c} 0 \cdot \text{CH}_2 = \text{CH} - (X) \frac{1}{p} - \text{CF} + \left(0 \text{CF}_2 \text{CF}_3\right)_m - 0 - (\text{CF}_2) \left\lfloor -0 \left(\frac{\text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \text{CF} - (X) \frac{1}{p} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + (Q-1) \cdot \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{S}}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{S}}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{S}}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{O}}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CF}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 \text{CH}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF}_2 - (X)}{\text{CF}_3}\right)_n - \left(\frac{\text{CF$$

(式中、p、m、L及びnは前記と同じであり、Qは反応モル数である)

【0022】(B) ポリテトラフルオロエチレン本発明に用いる(B) 成分のポリテトラフルオロエチレンとしては、テトラフルオロエチレンの単独重合体、又 30はその熱分解物を挙げることができ、好適なポリテトラフルオロエチレンは、分子量が2,000以上、特に2,000~5,000,000程度の単独重合体、及びテロゲン共存下でテトラフルオロエチレンを重合させた分子量2,000~5,000,000程度のテロマーである。なお、テロゲン及びテロマーなる語の定義は米国特許第2440800号明細書中のものと同義である。

【0023】また、テロマーとしては、下記式: X(CF₂ CF₂) n Y

で示されるテオラフルオロエチレンテロマーを用いることができる。上記した分子量範囲内でこれらのテロマーはテトラフルオロエチレンを重量で85%以上、好適には90%以上有する。式中XおよびY基は分子X-Y(テロゲン)から誘導される。テトラフルオロエチレンテロマーは、テトラフルオロエチレンをX-Yの存在下に重合させてX-Y要素をテロマーに入りこませることにより製造される。分子X-Yは重合条件下で解裂可能でなければならず、広範囲の種類のものがある。この方法については米国特許第2411158号、第2433

844号、第2443003号、第2540088号、 第2562547号、第3019261号および第30 67262号明細書に教示されている。テロマーの分子 量は第一にテロゲンの活性に関係している。米国特許第 3067262号明細書に記載されたような比較的活性 なテロゲンは低分子量テロマーを与える。例えばトリク ロロトリフルオロエタンのような比較的不活性なテロー ゲンは高分子量テロマーを与える。英国特許第5838 74号明細書もテトラフルオロエチレンテロマーについ て詳細にわたる公開をしている。

【0024】上記テロゲン(X-Y)としては、例えば、脂肪族炭化水素(Xは水素原子、Yは炭化水素残基)、α-水素を含む脂肪族エーテル(Xは水素原子、Yはエーテル残基)、第3級アミン(Xは水素原子、Y40 はアミン残基)、脂肪族アルコール(Xは水素原子、Y40 はアルコール残基)、メルカプタン(Xは水素原子、Y40 はアルコール残基)、ジスルフィド〔X及びYはRSー(但し、Rは水素原子又は一価炭化水素基)〕、α-水素を含む脂肪族カルボニル化合物(アルデヒド、ケトン、ジケトン、ケト酸、ケトニトリル、酸(Xは水素原子、Yはカルボニル化合物残基)、ジアルキルアミド(Xは水素原子、Yはアミド残基)、フッ素以外のハロゲンを含む脂肪族ハロ炭化水素(Xはハロゲン原子、Y4は残基)等が挙げられ、これらは一種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0025】上記テロゲンの個々の具体例としては、例 えば、ブタン、イソブタン、メチルシクロヘキサン、 2, 3 ージメチルブタン、テトラヒドロフラン、ジエチ ルエーテル、ジオキサン、トリメチルアミン、トリエチ ルアミン、メタノール、エタノール、イソプロパノー ル、第2級プタノール、シクロヘキサノール、エチルメ ルカプタン、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタ ン、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ ブチルジスルフィド、アセトアルデヒド、プロピオンア ルデヒド、ブチルアルデヒド、アセトン、ブタノン、 2,4ーペンタンジオン、アセト酢酸エチル、酢酸、ら く酸、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルア セトアミド、四塩化炭素、クロロホルム、四臭化炭素、 プロモホルム、塩化メチル、ヘキサクロロエタン、モノ フルオロトリクロロメタン、トリクロロトリフルオロエ タン、ジフルオロテトラクロロエタン、二酸化イオウ、 メルカプタン類等が挙げられる。好適なテトラフルオロ エチレン重合体は、テトラフルオロエチレンおよびトリ クロロトリフルオロエタンから製造されるテロマーであ る。

【0026】テトラフルオロエチレンテロマーを用いる 場合には、溶剤に該テロマーを1~50%分散させたも のを用いることができる。この(B)成分のポリテトラ フルオロエチレン樹脂は組成物中での分散性等の点か ら、平均粒径が0.1~20 μm、特に1~10 μm程 度の球状微粒子であることが好ましい。

【0027】(B)成分の配合量は、前記(A)成分の 直鎖状フルオロポリエーテル化合物100重量部に対 し、5~50重量部、好ましくは10~30重量部であ る。

【0028】(C)分子中にケイ素原子に結合した水素 原子を少くとも2個有するオルガノハイドロジェンポリ シロキサン

本発明に用いる(C)成分のオルガノハイドロジェンポ リシロキサンは、分子中にケイ素原子に結合した水素原 子(即ち、SiH基)を少くとも2個、好ましくは3個 以上有する、直鎖状、分岐状又は環状のオルガノハイド ロジェンポリシロキサンであり、この(C)成分のオル ガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、 次式:

[0029] 【化11】

【0030】〔式中、R1 は同一又は異なる1価の有機 基であり、例えば炭素原子数1~20の、好ましくは、 脂肪族不飽和結合を除く炭素原子数1~12の置換又は 非置換の1個炭化水素基、あるいは-Z-Rf(但し、 ZはRfとSiをつなぐ2価の連結基であり、Rfは1 50 価のパーフロロアルキル基又はパーフロロアルキルエー テル基である)で表される、炭素原子数3~30、好ま しくは炭素原子数6~20の1価の含フッ素有機基であ る〕で表される単位を分子内に少くとも2個、好ましく は3個以上もつ直鎖状又は環状のオルガノハイドロジェ ンポリシロキサンが挙げられる。

10

【0031】前記炭素原子数1~20の置換又は非置換 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、 プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル 基、オクチル基、デシル基等のアルキル基;ビニル基、 アリル基等のアルケニル基;フェニル基、トリル基、ナ フチル基等のアリール基;ペンジル基、フェニルエチル 基等のアラルキル基;あるいはこれらの基の水素原子の 一部が塩素原子、シアノ基等で置換された例えばクロロ メチル基、クロロプロピル基、シアノエチル基等が挙げ られる。

【0032】前記1価のパーフルオロアルキル基又はパ ーフルオロアルキルエーテル基としては、例えば、-C F_3 , $-CF_2$ CF_3 , $-C_3$ F_7 , $-C_4$ F_9 , -C 6 F_{13} , $-\text{C}_8 \text{ F}_{17}$, $-\text{C} (\text{CF}_3) \text{ F}_{-\text{OC}_3} \text{ F}_7$, -C (CF₃) F-OCF₂ C (CF₃) F+OC₃ F $7 \cdot CF_2 CF_2 - OCF_2 C (CF_3) F - OC_3$ F_7 , -C (CF_3) F- (OCF_2 C (CF_3) F) 2 -OC3 F7等が挙げられる。

【0033】 乙で示される2価の連結基としては、アル キレン基、アリーレン基やこれらの組み合わせ、あるい はこれらにエーテル結合酸素原子やアミド結合、カルボ 二ル結合等を介在するものであってもよく、例えば、 CH2 CH2 -. -CH2 CH2 CH2 -. -CH2 C 30 H₂ CH₂ OCH₂ -, -CH₂ CH₂ CH₂ -NH-CO-, -CH2 CH2 CH2 -N (Ph) -CO-〔但し、Phはフェニル基である。以下、同様であ δ). $-CH_2$ CH_2 CH_2 -N (CH_3) -CO-. -CH₂ CH₂ CH₂ -O-CO-等の、炭素原子数 2 ~12のものが挙げられる。

【0034】このようなオルガノハイドロジェンポリシ ロキサンには、前配のようなSi-H基をもつ2価のシ ロキサン単位の他にも、一般に下記式:

[0035]

40 【化12】

(式中、R¹ は前配と同義である)で表される繰り返し 単位や、下記式:

[0036]

【化13】

(式中、R¹ は前記と同義である)で表される末端基等 を有していてもよい。

【0037】このオルガノハイドロジェンポリシロキサ ンとしては(A)成分との相溶性などの点から、前記し たーZーRfで示される1価の含フッ素有機基を、分子 中に少くとも1個有するものであることが好ましく、又 10 一般に、分子中に3~100個、特に4~60個程度の ケイ素原子数を有するものが好適に用いられる。

【0038】本発明に用いる(C)成分のオルガノハイ ドロジェンポリシロキサンの具体例としては、例えば、 [0039]

【化14】

(式中、iは1、2、3又は4である)で示されるも の、

[0040] 【化15】

(式中、pは2~50の整数ある)で示されるもの、 [0041] 【化16】

(式中、qは2~50の整数であり、rは0~5の整数 である)で示されるもの等が挙げられる。

直鎖状フルオロポリエーテル化合物100重量部に対 し、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部で ある。又、この(C)成分の配合量は(A)成分中のア ルケニル基に対する(C)成分中のケイ素原子に結合し た水素原子 (即ちSiH基) の量がモル比で0.5~5 モル/モル、好ましくは1~3モル/モル程度となる様 に設定することもできる。

【0043】(D)ヒドロシリル化反応触媒 本発明に用いる(C)成分の触媒としては、遷移金属、 例えば、Pt、Rh、Pd等の白金族の金属及びこれら 50 【0048】硬化

遷移金属の化合物が挙げられる。具体的には、例えば、 H₂ PtCl₆ のオレフィン類との変性錯体、H₂ Pt Cl₆ のアルコール類との変性錯体、H₂ PtCl₆ の ビニルシロキサン類との変性錯体、RhCl3、Rh (CH₃ COCHCOCH₃)₃, Rh (PPh₃)₃ C1, Rh (PPh₃)₃ Br, Rh₂ (AcO) 4 〔但し、Acはアセチル基である〕、Rh (PP h₃)₂ (CO) C1, Rh (η^4 -C7 H₈) C1, Rh (CH₃ COCHCOCH₃) (CO)₂, Rh₄ (CO) 12. Rh (CO) 16. Rh (PPh3) 3 (C O) H, (NH4) 2 PdCl6, (NH4) 2 PdC 14. Pd (CH3 COCHCOCH3) 2. Pd (P hCN) 2 Cl2, Pd (PPh3) 2 Cl2, Pd (PPh3)4 等が挙げられる。

12

【0044】(D)成分の配合量は、前記(A)成分と (C) 成分との合計重量に対し、白金族金属等の遷移金 属の量として0.1~500ppm、好ましくは0.5 ~200ppm程度とすればよい。

【0045】その他の成分

20 本願の組成物には上記した(A)~(D)成分の他に、 本願発明の効果を損なわない範囲で従来公知の各種の添 加剤を配合することは任意とされる。この様な成分とし ては例えば、1ーエチルー1ーヒドロキシシクロヘキサ ン、3ーメチルー1ブチンー3ーオール、3,5ジメチ ルー1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペン テンー3ーオール、フェニルブチノールなどのアセチレ ンアルコールや3-メチルー3-ペンテンー1-イン、 3, 5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等4ヒドロ シリル化反応触媒の制御剤、

30 [0046] 【化17】

等の分子中にアルコキシ基、エポキシ基及びSiH基を 有するオルガノシロキサンなどの接着性付与剤、酸化 【0042】(C)成分の配合量は、前記(A)成分の 40 鉄、酸化セリウム、カーボンブラック等の餌料や、着色 剤、染料、酸化防止剤等が挙げられる。

【0047】組成物の構成

本発明の組成物は、用途に応じて前配(A)~(D)成 分の必須成分すべてを1つの組成物として取り扱う、所 謂1液タイプとして構成してもよいし、或いは、例えば 前記(A)及び(B)成分と(C)成分を一方の組成物 とし、(A)及び(B)成分と(D)成分を他方の組成 物とする、所謂2液タイプとして構成し、使用にあたっ てこれを混合するものであってもよい。

本願の組成物は常温にて放置するか、加熱することによ り容易に硬化させることができるが、通常、室温(例え ば10~30℃)~180℃、5分間~24時間の範囲 で熱的に硬化させるのが好ましい。

[0049]

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的*

Œ₃

CF₃

【0052】〔式中、aは12~24であり、bは12 れるフルオロポリエーテルポリマー100重量部と、分 子量25,000のテトラフルオロエチレンテロマーの 7. 5重量%トリクロロトリフルオロエタン(平均粒) 径:約5μm)分散物(商品名:Vydax 100 0、デュポン社製)200重量部とを混合して10分間 **携拌した後、真空下で120℃で22時間攪拌してトリ** クロロトリフルオロエタンをコールドラップ中に留去し た。得られたケーキ状混合物を3本ロールに3回通して 滑らかなペースト状ペースコンパウンドを得た。

【0053】このベースコンパウンド115重量部に、 1ーエチニルー1ーヒドロキシシクロヘキサンの50% トルエン溶液 0.6重量部、塩化白金酸のビニルシロキ サン変性錯体のトルエン溶液(白金含有量0.5重量 %) 0. 6重量部を加え、品川ミキサーで20分間混練 したのち、下記式:

[0054] 【化19】

で表される構造をもったSi-H含有ポリシロキサン1 0.9重量部を加えて品川ミキサーで10分間混練後、 さらに真空下で20分間混練して、ペースト状の組成物 Aを得た。得られた組成物Aを厚さ2mmのシートに成 形、硬化させた。成形および硬化は、プレスキュアー1 00kg/cm² にて150℃×10分、及びアフター キュアー150℃×50分の条件で行なった。得られた

*に説明する。

【0050】実施例1

下記式(2):

[0051]

【化18】

ゴムシートについて、下配の物性、表面特性を測定し ~ 24 であり、かつa+bの平均は36である〕で表さ 10 た。結果を表1に示す。硬度(目盛り)、引張強さ(kg f/cm²)、及び伸び(%)は、JIS K 6301に準 拠して測定した。なお、硬度測定にはスプリング式A型

試験機を用いた。

【0055】接触角(純粋、オクタンとも)は協和界面 科学(株)製接触角計CA-DT・A型により25℃に おいて測定した。摩擦係数は新東科学(株)製表面性測 定機へイドン-14型にて、荷重200gf、速度75 mm/minの条件にて測定した。表面すべり性は、指 触の感覚により優(◎)、良(○)、可(△)、不可 (×)で評価した。

【0056】比較例1

実施例1で用いたVydax1000に代えて、比表面 積300m²/gの無水ケイ酸(商品名:Aerosil 300、デグサ社)を、ヘキサメチルジシラザンで表 面処理した微粉末シリカ10重量部を用いた他は、実施 例1と同様の方法でペースト状の組成物Bを得た。得ら れた組成物Bについて、実施例1と同様にしてゴムシー トを作製し、実施例1と同様にして物性、表面特性を測 定した。結果を表1に示す。

30 [0057] 比較例2

実施例1で用いたVydax1000を用いなかった他 は、実施例1と同様の方法で、オイル状の組成物Cを得 た。得られた組成物Cについて、実施例1と同様にして ゴムシートを作製し、実施例1と同様にして物性、表面 特性を測定した。結果を表1に示す。

[0058]

【表1】

14

	実施例 1 組成物A	比較例 2 組成物 B	比較何2 組成物C
硬度(目盛り)	41	5 7	3 5
引張致さ(kgf/cgf)	24	4 6	18
仲び (%)	300	200	230
共 重	1.86	1. 83	1.86
接触角(鲍水)	113	119	119
接触角(オクタン)	5 5	4 2	44
摩擦係數	0.6	0. 9	1. 1
表面すべり性(指触)	0	1 0	

[0059]

【発明の効果】本発明の組成物は、容易に任意の形状に 成型し得るペースト状であり、その硬化物は、耐熱性、

耐薬品性、耐溶剤性、離型性、潤滑性、撥水性、撥油 性、耐候性等の性質がバランス良く優れる。